

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-102699

(43)公開日 平成11年(1999)4月13日

(51)Int.Cl.⁶

H 01 M 4/38
4/02
10/40

識別記号

F I

H 01 M 4/38
4/02
10/40

Z
D
Z

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 7 頁)

(21)出願番号 特願平9-261710

(22)出願日 平成9年(1997)9月26日

(71)出願人 000000033

旭化成工業株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72)発明者 三宅 直人

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号

旭化成工業株式会社内

(72)発明者 橋本 知孝

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号

旭化成工業株式会社内

(54)【発明の名称】 リチウム二次電池及びそれに用いる負極

(57)【要約】

【課題】 高容量、高エネルギー密度、かつ高サイクル特性を有する二次電池を提供する。

【解決手段】 リチウムを吸蔵、放出することのできる活物質を用いた正極、負極、及びリチウムイオン移動媒体を有する二次電池において、負極活物質として、4B族の金属ないしは半金属を含有した金属間化合物を主体とし、かつ前記金属間化合物を形成する元素以外の金属ないしは半金属を少なくとも1種類以上を含有した合金を用いる事を特徴とする二次電池である。

【効果】 高容量、高エネルギー密度、かつサイクル特性が優れている二次電池が得られる。

BEST AVAILABLE COPY

【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウムを吸収、放出することのできる活物質を用いた正極、負極、及びリチウムイオン移動媒体を有する二次電池において、負極活物質として、4B族の金属ないしは半金属を含有した金属間化合物を主体とし、かつ前記金属間化合物を形成する元素以外の金属ないしは半金属を少なくとも1種類以上を含有した合金を用いる事を特徴とする二次電池。

【請求項2】 負極活物質に用いる前記合金が、4B族の金属ないしは半金属を含有した金属間化合物を主体とし、かつ少なくとも1種類以上の3B族の金属ないしは半金属を含有した合金である事を特徴とする請求項1記載の二次電池。

【請求項3】 負極活物質に用いる前記合金が、4B族の金属ないしは半金属を含有した金属間化合物を主体とし、かつ少なくとも1種類以上の遷移金属を含有した合金である事を特徴とする請求項1記載の二次電池。

【請求項4】 負極活物質に用いる前記合金が、4B族の金属ないしは半金属を含有した金属間化合物を主体とし、かつ少なくとも1種類以上の希土類金属を含有した合金である事を特徴とする請求項1記載の二次電池。

【請求項5】 負極活物質に用いる前記合金が、4B族の金属ないしは半金属を含有した金属間化合物を主体とし、かつ少なくとも1種類以上の2A族の金属を含有した合金である事を特徴とする請求項1記載の二次電池。

【請求項6】 4B族の金属ないしは半金属を含有した金属間化合物を主体とし、かつ前記金属間化合物を形成する元素以外の金属ないしは半金属を少なくとも1種類以上を含有した合金を用いたことを特徴とする二次電池用負極。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 リチウムを吸収、放出する活物質を有する正極、負極、及びリチウムイオン移動媒体を有する二次電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年、電子機器の小型化、軽量化は目覚ましく、それに伴い電源となる電池に対しても小型、軽量かつ高エネルギー密度である事が望まれている。一次電池の分野では既にリチウム電池等の小型軽量電池が実用化されているが、これらは一次電池であるが故に繰り返し使用できず、その用途分野は限られたものであった。

【0003】 一方、二次電池の分野では従来より鉛電池、ニッケルーカドミウム電池が用いられてきたが、両者とも小型軽量化という点で大きな問題点を有している。かかる観点から、非水電解液二次電池が注目され、リチウムをインターラート又はドーピングする炭素材料を負極活物質に用いた（以下、炭素負極）種々の非水電解液二次電池が提案された。炭素材料については、イ

ンターカレーションを利用したものとして、黒鉛層間化合物を負極として用いることが、例えば特開昭59-143280号公報に記載されている。また、ドーピング現象を利用した負極材料として、樹脂焼成体やコークス等の炭素質材料を用いることが、特開昭58-35881号公報、特開昭58-209864号公報、特開昭59-173979号公報、特開昭62-90863号公報、特開昭63-13282号公報、特開平2-66856号公報などに記載されている。実際に、黒鉛や難黒鉛化炭素を負極活物質に用いた二次電池が実用化されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、携帯型電子機器の高性能化や小型化は今後も続くと考えられ、二次電池の更なる高容量化、高エネルギー密度化が望まれている。近年、炭素よりも遙かに高容量である非炭素系負極活物質の研究、開発も行われている。例えば、結晶構造がCaF₂型、ZnS型及びAl₁Li₁S₁型のいずれかであり、4B族元素及びP、Sbの少なくとも一つを含む金属間化合物を活物質に用いた負極は、炭素負極に比べ放電容量が大きい事が、特開平9-63651号公報に記載されている。しかし、サイクル特性がまだ不十分であり、実用化に到っていない。

【0005】 本発明の目的は、炭素負極を用いた二次電池に比べ高容量であり、かつサイクル特性は同等である二次電池、及びそれに用いる負極を提供するものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】 前記目的を達成するための手段として本発明は、リチウムを吸収、放出する事のできる活物質を用いた正極、負極、及びリチウムイオン移動媒体を有する二次電池において、負極活物質として4B族の金属ないしは半金属を含有した金属間化合物を主体とし、かつ前記金属間化合物を形成する元素以外の金属ないしは半金属を少なくとも1種類以上を含有した合金を用いることを特徴とする二次電池である。

【0007】 また負極活物質に用いる前記合金が前記金属間化合物を主体とし、かつ少なくとも1種類以上の3B族の金属ないしは半金属を含有した合金であることを特徴とする二次電池、負極活物質に用いる前記合金が前記金属間化合物を主体とし、かつ少なくとも1種類以上の遷移金属を含有した合金であることを特徴とする二次電池、負極活物質に用いる前記合金が前記金属間化合物を主体とし、かつ少なくとも1種類以上の希土類金属を含有した合金であることを特徴とする二次電池、負極活物質に用いる前記合金が前記金属間化合物を主体とし、かつ少なくとも1種類以上の2A族の金属を含有した合金であることを特徴とする二次電池を提案するものである。

【0008】 さらに4B族の金属ないしは半金属を含有

した金属間化合物を主体とし、かつ前記金属間化合物を形成する元素以外の金属ないしは半金属を少なくとも1種類以上を含有した合金を用いたことを特徴とする二次電池用負極を提案するものである。このように、本発明に用いる合金を負極活性物質とする事で、前記金属間化合物を負極活性物質に用いた二次電池に比べ、サイクル特性が大幅に向向上する。この理由としては、前記金属間化合物を負極活性物質に用いた場合では、繰り返し充放電した時に活性物質の微結晶化、微粉化などの劣化が顕著に観察されるが、本発明の合金においては、前記金属間化合物の周辺に存在する他の金属元素ないしは半金属元素が補強材として働き、構造が維持される事で、繰り返し充放電に伴う活性物質の微結晶化、微粉化などの劣化がほとんど起きないためと考察している。

【0009】本発明に用いる合金の主体となる金属間化合物は、4B族の金属ないしは半金属を少なくとも1種類以上含有したものである。4B族の金属としてはSn, Pbが挙げられ、また4B族の半金属としてはSi, Geが挙げられる。Snを含有するものとしては、 As_3Sn , Au_3Sn , Ca_3Sn_3 , Ce_3Sn_3 , Co_2Sn , $\text{Co}_2\text{Mn}_2\text{Sn}$, CoNi_3Sn , Co_3Sn_2 , $\text{Cr}_2\text{Cu}_2\text{Sn}$, (Cr, Ni) Cu_2Sn , $\text{Cu}_2\text{Fe}_2\text{Sn}$, CuMg_2Sn , $\text{Cu}_2\text{Mn}_2\text{Sn}$, $\text{Cu}_4\text{Mn}_2\text{Sn}$, (Cu, Ni) Sn_3 , $\text{Cu}_2\text{Ni}_3\text{Sn}$, Cu_3Sn , Fe_3Sn_2 , Ir_3Sn , Ir_3Sn_2 , La_3Sn_3 , $\text{Mg}_2\text{Ni}_2\text{Sn}$, Mg_2Sn , $\text{Mn}_3\text{Ni}_2\text{Sn}$, Mn_2Sn_2 , Mn_2Sn , Mo_3Sn , Nb_3Sn , Nd_3Sn_3 , Ni_3Sn , Ni_3Sn_2 , Pd_3Sn , Pd_3Sn_2 , Pd_3Sn_3 , Pr_3Sn_3 , Pt_3Sn , Pt_3Sn_2 , Pt_3Sn_3 , Pu_3Sn_3 , Rh_3Sn , Rh_3Sn_2 , Ru_3Sn_2 , Sb_3Sn , Sn_3Ti_2 , Sn_3U , Sn_3V_3 などが挙げられる。

【0010】Pbを含有するものとしては、 Au_2Pb_2 , Au_2Pb , CaPb_3 , IrPb_2 , KPB_2 , LaPb_3 , $\beta-\text{LiPb}$, Mg_2Pb_2 , Pb_2Pd_3 , Pb_2Pd , Pb_2Pd_3 , Pb_3Pr , Pb_2Pt , Pb_2Pu_3 , Pb_2Rh , Pb_3U , Pb_2V_3 などが挙げられる。Siを含有するものとしては、 $\text{As}_3\text{Li}_3\text{Si}$, BeSi_2Zr , CoSi_2 , $\beta-\text{Cr}_3\text{Si}$, $\text{Cu}_3\text{Mg}_2\text{Si}$, Fe_3Si , $\text{Li}_5\text{P}_3\text{Si}$, Mg_2Si , MoSi_2 , Nb_3Si_1 , NiSi_2 , $\theta-\text{Ni}_2\text{Si}$, $\beta-\text{Ni}_3\text{Si}$, ReSi_2 , $\alpha-\text{RuSi}$, SiTa_2 , Si_2Th , Si_2U , $\beta-\text{Si}_2\text{U}$, Si_3U , Si_4V_3 , Si_2W , Si_2Zr_2 などが挙げられる。

【0011】Geを含有するものとしては、 As_3GeLi_3 , CoFe_2Ge , CoGeMn , FeGe_2 , $\text{Fe}_{1.7}\text{Ge}$, FeGeMn , FeGeNi , GeLi_5P_3 , GeMg_2 , GeMnNi , GeMo_3 , $\beta'-\text{Ge}_2\text{Mo}$, GeNb_3 , $\text{GeNi}_{1.70}$, GeNi_3 , Ge_3Pu , Ge_3U , Ge_3V_3 などが挙げられる。本発明に用いる合金に含有させる金属ないし半金属は、主体となる

金属間化合物を形成する元素以外のものである。特に、IUPACの命名則によるところの3B族の金属ないしは半金属、遷移金属、希土類金属、2A族の金属が望ましい。ここで言う3B族の金属としてはAl、3B族の半金属としてはB, Ga, Inが挙げられる。ここで言う遷移金属とは内部電子殻に未閉殻のd軌道やf軌道があり、そこに充足される電子の数により元素の種別が生じる元素群であり、イオンの状態で内側電子軌道が未閉殻になる元素も含んでいる。具体的にはTi, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cuが挙げられる。ここで言う希土類金属としては3A族、6周期のランタノイドと称する $\text{La} \sim \text{Lu}$ に同族のScとYを加えた17種類の元素である。また、混合希土の還元生成金属であるミッショメタルMmは、希土類金属の複数種の混合物みなす。また、2A族の金属としてはBe, Mg, Ca, Sr, Baが挙げられる。このように、3B族の金属ないしは半金属、遷移金属、希土類金属、2A族の金属が望ましい理由としては、これらの金属ないしは半金属はリチウムとほとんど合金化しないため、補強材として望ましいと推察している。含有量に関しては特に限定されないが、主体となる金属間化合物に対し1~50重量部である事が望ましい。

【0012】本発明に用いる合金の組成は多数存在するため網羅する事はできないが、具体例として例えば Mg_2SnB_x , Mg_2SnFe_x , Mg_2SnTi_x , Mg_2SnMmx , $\text{Mg}_2\text{SnB}_x\text{Ni}_y$, $\text{Mg}_2\text{SnB}_x\text{Ni}_y\text{La}_z$, $\text{Fe}_3\text{Sn}_2\text{B}_x$, $\text{Fe}_3\text{Sn}_2\text{Ni}_x$, $\text{Fe}_3\text{Sn}_2\text{Mmx}$, $\text{Fe}_3\text{Sn}_2\text{B}_x\text{Fe}_y\text{Y}_z$, KPB_2B_x , KPB_2Ni_x , KPB_2Mmx , $\text{KPB}_2\text{B}_x\text{Co}_y\text{Mmz}$, Mg_2PbB_x , Mg_2PbTi_x , Mg_2PbNi_x , Mg_2PbMmx , NiSi_2B_x , NiSi_2Ti_x , NiSi_2Mmx , NiSi_2Bax , $\text{NiSi}_2\text{B}_x\text{Fe}_y\text{Tz}$, WSi_2B_x , WSi_2Ti_x , WSi_2Mmx , WSi_2Mgx , FeGe_2B_x , FeGe_2Ti_x , FeGe_2Mnx , FeGe_2Mmx , FeGe_2Mg_x (但し、 $0.1 \leq x, y, z \leq 1.0$)などが挙げられる。合金組成の同定は、蛍光X線分析、又は濃塩酸、熱濃硫酸、王水などの強酸で合金を溶解した水溶液をICP分析や原子吸光分析する事などにより行う。

【0013】本発明に用いる合金の製造工程は、主体となる金属間化合物を合成する工程と、これに金属間化合物を形成する元素以外の金属ないしは半金属を添加する工程とからなる。これらの合金化工程で用いる方法としては、金属、半金属ないしは金属間化合物を電気炉やアーケーク熔解炉、高周波誘導加熱装置などにより熱処理して溶解、混合する方法、ボールミーリング等により機械的合金化を行うメカニカルアロイング法、還元拡散法などを用いる。また、このようにして得た合金の組織又は構造の制御を行うために、各種の改質を行なう事がある。改質処理としては、合金を高周波誘導加熱装置などで溶融さ

れ、溶解、混合する方法、ポールミーリング等により機械的合金化を行うメカニカルアロイング法、還元拡散法などを用いる。また、このようにして得た合金の組織又は構造の制御を行うために、各種の改質を行なう事がある。改質処理としては、合金を高周波誘導加熱装置などで溶融さ

せ超急冷を行う超急冷法、ボールミルなどで機械的破壊を行うメカニカルグライディング法、アニール処理などが挙げられる。

【0014】以上のような方法で得られた、板状インゴット又は球状、フレーク状の粉末又はリボン状などの形態を有する金属間化合物を、公知の粉碎、分級、混合方法を用いる事により、微粉末状にし粒度分布を調整する。平均粒径としては、 $1 \mu\text{m}$ 以上、 $50 \mu\text{m}$ 以下である事が好ましい。本発明の二次電池に用いる電極は、電極集電体上に電極合剤層が形成されたものを用いる。このような電極は、活物質と結着剤、必要に応じて導電剤を混合した電極合剤を溶剤に分散させることにより得られた電極合剤スラリーを電極集電体に塗工し、その後乾燥して得る。また必要に応じて、ローラープレスを行う。

【0015】本発明の負極に用いる集電体としては特に限定されないが、Cu、Ni、ステンレススチールなどの $10 \sim 100 \mu\text{m}$ 程度の厚みの金属製箔又は網などを用いる。結着剤としてはポリテトラフルオロエチレン、ポリトリフルオロエチレン、ポリエチレン、ニトリルゴム、ポリブタジエンゴム、ブチルゴム、ポリスチレン、スチレンブタジエンゴム、スチレンブタジエンラテックス、多硫化ゴム、ニトロセルロース、アクリロニトリルブタジエンゴム、ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデンやフッ素ゴムなどが望ましいが、特に制限されない。

【0016】また、活物質の電気抵抗が高い時は、導電性を上げるために導電剤を添加する事がある。導電剤としては、黒鉛やカーボンブラックなどの炭素材料、又はCu、Fe、Tiなどの金属粉末を用いる。本発明の負極と組み合わされる正極の活物質としては、化学組成式 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{N}_z\text{O}_2$ (Mはコバルト、ニッケル、マンガン及びその他の遷移金属から選ばれる少なくとも1種を表し、Nは非遷移金属の少なくとも一種を表わし、x, y, zは各々 $0.05 < x < 1.10$ 、 $0.85 \leq y \leq 1.00$ 、 $0 \leq z < 0.10$)で表わされるリチウム含有金属酸化物を用いることができる。これらは電位が高く、電池として高電圧が得られ、またサイクル性が良好である。上記のMとしては、Co、Ni、Mnの単独、及びCo/Ni、Mn/Cr、Mn/Feの複合が特に好ましい。上記のNとしては、非遷移金属であれば特に制限はないが、Al、In、Snが好ましい。また、 $\text{Li}_{(1+x)}\text{Mn}_{(2-x)}\text{O}_4$ ($0 \leq X \leq 1$)で表わされる金属酸化物も用いる事ができる。TiS₂、TiS₃、MoS₃、FeS₂などの金属硫化物、V₂O₅、V₆O₁₃、MoO₃などの金属酸化物も用いることがある。

【0017】正極の集電体としては、Al、Cu、Ni、ステンレススチールなどの $10 \sim 100 \mu\text{m}$ 程度の厚みの金属製箔又は網などを用いる事ができるが、リチウム含有遷移金属酸化物のような4V級の電位を有する

活物質を用いる場合には、Al製の金属製箔又は網を用いる事が好ましい。本発明に用いられるリチウムイオン媒体としては、例えばリチウム塩を非プロトン性有機溶媒に溶解した溶液や、リチウム塩を高分子マトリックスに分散させた固体、或いはリチウム塩を非プロトン性有機溶媒に溶解した溶液と高分子マトリックスの混合物などが用いられる。前記有機溶媒は、エチレンカーボネートと、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネートなどの直鎖カーボネートが必須成分として含有している事が望ましい。その他エーテル類、ケトン類、ラクトン類、ニトリル類、アミン類、アミド類、スルホン系化合物、カーボネート類、エステル類などを含有していてもよい。これらの代表例としては、プロピレンカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、 γ -ブチルラクトン、テトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン、4-メチル-1,3-ジオキソラン、ジエチルエーテル、スルホラン、メチルスルホラン、アセトニトリル、プロピオニトリルなどが挙げられるが、必ずしもこれらに限定されるものではない。前記リチウム塩としては、LiBF₄、LiPF₆、LiClO₄、LiAsF₆、CF₃SO₃Li、CH₃SO₃Li、LiI、LiP、LiC₁、LiBr、(CF₃SO₂)₂NLiなどが挙げられる。

【0018】また、前記高分子マトリックスとしては、例えばポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリテトラメチレンオキシド、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラールなどの脂肪族ポリエーテル、ポリエチレンスルフィド、ポリプロピレンスルフィドなどの脂肪族ポリチオエーテル、ポリエチレンサクシネット、ポリブチレンアジペート、ポリカプロラクトンなどの脂肪族ポリエステル、ポリエチレンイミン、ポリイミド、ポリフッ化ビニリデン、及びその前駆体などを用いることができる。

【0019】また、正極と負極の間に、短絡防止のためのセパレータを設ける事ができる。セパレータとしては、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィンの単独の微多孔膜、或はそれらを貼り合わせた膜や、ポリオレフィン、ポリエステル、ポリアミド、セルロースなどの不織布も単独で、或は上記微多孔膜と貼り合わせた膜を使用できる。

【0020】本発明の二次電池のその他構成要素として、端子、絶縁板、金属缶等の部品が用いられる事がある。また、本発明を図1に示すような電池缶として使用する場合には、材質としてステンレススチール、ニッケル鍍金スチール、鉄、アルミニウムなどを用いる。電池の構造としては、特に限定されないが、正極、負極とセパレータを単層又は複層としたペーパー型電池、積層型電池、又は正極、負極とセパレータをロール状に巻いた、図1に示す円筒状や、角形状電池などの形態が挙げ

られる。

【0021】

【発明の実施の形態】以下、実施例、比較例により本発明をさらに詳しく説明するが、本発明の範囲はこれに限定されるものではない。

【0022】

【実施例1-A～1-F】金属間化合物であるFe_xSn₂を主体とする合金、Fe_xSn₂B_{1.5}、Fe_xSn₂Mn_{0.3}、Fe_xSn₂C_{0.3}、Fe_xSn₂La_{0.1}、Fe_xSn₂B_{0.5}C_{0.2}Mn_{0.05}、Fe_xSn₂Mg_{1.0}（以下、活物質A、B、C、D、E、Fとする）を負極活物質に用いた例を示す。

【0023】金属間化合物Fe_xSn₂の合成

粒径2mm程度のFeとSnを量論比通りに秤量した。これをアルゴン雰囲気下でアーク熔解炉にて溶解、混合した後、冷却し固化させた。この作業を8回繰り返して塊状の金属間化合物を得た。

負極活物質A～Eの合成

Fe_xSn₂と構成元素を量論比通りに秤量した。これをアルゴン雰囲気下でアーク熔解炉にて溶解、混合した後、冷却し固化させた。この作業を8回繰り返して塊状の合金を得た。これをハンマーで碎き粗粉にし、更にサンプルミルにて粉末状にした後、400メッシュで篩つて平均粒径約9μmの微粉末を得た。この微粉末を電気炉にて1000℃まで昇温してアニール処理を行った。

【0024】負極活物質Fの合成

Fe_xSn₂と構成元素を量論比通りに秤量し混合した粉末を、ステンレスボールとともにステンレススポットミルにアルゴン雰囲気下にて入れ、2週間ボールミルした。ボールミル後に得られた粉末を400メッシュで篩つた後、この微粉末を電気炉にて500℃まで昇温してアニール処理を行い、平均粒径約9μmの負極活物質F～Jを得た。

【0025】組成分析

得られた合金を王水にて溶解させた水溶液をICP分析により組成分析を行ったところ、各活物質が上記組成通りである事を確認した。

負極の作製

前記のように作製した金属間化合物4.2wt%、導電フライヤーとして鱗片状黒鉛（ロンザ（株）社製KS6）4wt%、アセチレンブラック（電気化学工業（株）社製デンカブラック）2wt%、結着剤としてポリフッ化ビニリデン溶液（吳羽化学工業（株）社製クレハKFポリマー#9130をN-メチル-2-ピロリドンに固形分率13wt%で溶解した液、以下PVdF溶液）を3.6wt%、N-メチル-2-ピロリドン（以下、NMP）を1.6wt%を各々添加したものをスリーワンモーターにて混合、攪拌して電極合剤スラリーを得た。そして、このスラリーを集電体である1.8μm厚の銅箔上に塗工、乾燥した後、120℃にてローラープレスを行なっ

て、集電体と負極合剤層からなる膜厚約30μmの負極を得た。

【0026】正極の作製

平均粒径3μmのLiCoO₂100重量部に対し、導電剤としてグラファイト5重量部、結着剤としてポリフッ化ビニリデンを溶解したジメチルホルムアミド溶液（5重量%）100重量部を加え、混合、攪拌してスラリーを得た。そして、このスラリーを集電体である1.5μm厚のAl箔上に塗工、乾燥後、プレス成形することで、集電体と正極合剤層からなる正極を作製した。

【0027】充放電評価

負極単独の性能をみるため、以下のように負極電位をコントロールしてサイクル評価を行った。上記のように得た正極と負極について、各々2.00cm²と2.05cm²に打ち抜き、各電極をポリエチレン製微多孔膜を介して向かい合うようにし、ガラス板及びクリップにて挟み込んだ。そして、正極及び負極の集電体を短絡しないようにガラス製試験セルの鰐口クリップにはさんだ後、参照極であるリチウム金属を負極近傍にセットした。一方、このガラス製試験セルの内部を減圧して十分水分を除去した後、電解液を極低湿度下で滴下し、十分含浸させた。電解液としては、エチレンカーボネートとメチルエチルカーボネートを体積割合で1:2の混合溶媒に1モル/リットルで電解質LiPF₆を溶解させたものを用いた。

【0028】このようにして得た試験セルの充放電試験は、参照極からみた負極の電位をコントロールする事により行う。ここでいう充電とは負極がリチウムイオンを吸蔵する方向であり、逆に放電とはリチウムイオンを放出する方向である。なお、正極活物質は、負極のリチウムイオン吸蔵量をまかねるだけ十分な量を塗布してある。充電は電流密度1mA/cm²、10mV、24時間定電圧充電を行い、放電は電流密度1mA/cm²の1.2V定電流カットオフ放電を行った。この結果及び使用した負極の合剤層体積から、1サイクル目の負極合剤層の単位体積当たりの放電量（以下、放電容量）、及び1サイクル目の放電容量を100%とした時の100サイクル目の放電容量の維持率（以下、容量維持率）を求めた。

【0029】

【比較例1】負極活物質として金属間化合物Fe_xSn₂を用いた例を示す。実施例1-A～1-Fと同様な方法で合成した塊状のFe_xSn₂をハンマーで碎き粗粉にし、更にサンプルミルにて粉末状にした後、400メッシュで篩つて平均粒径約9μmの微粉末を得た。それ以外は、実施例1-A～1-Fと同じ方法で実験、評価を行った。

【0030】以上の結果を表1に示す。

【0031】

【表1】

合金組成	RunNo.	放電容量 mAh/cc	サイクル性 %
—	—	—	—
FeSn ₂ B _{1.5}	実施例1-A	1921	82
FeSn ₂ Mn _{0.3}	実施例1-B	1901	80
FeSn ₂ Cr _{0.3}	実施例1-C	1911	79
FeSn ₂ La _{0.1}	実施例1-D	1893	81
FeSn ₂ B _{0.5} Cu _{0.2} Mm _{0.05}	実施例1-E	1889	85
FeSn ₂ Mg _{1.0}	実施例1-F	1821	75
Mg ₂ SnB _{1.5}	実施例2-G	1060	80
Mg ₂ SnNi _{0.3}	実施例2-H	1051	81
Mg ₂ SnFe _{0.3}	実施例2-I	1055	76
Mg ₂ SnTi _{0.3}	実施例2-J	1049	77
Mg ₂ SnB _{0.8} Ni _{0.1}	実施例2-K	1045	83
NiSi ₂ B _{1.50}	実施例3-L	1410	83
NiSi ₂ Fe _{0.3}	実施例3-M	1401	80
NiSi ₂ Ti _{0.3}	実施例3-N	1405	79
NiSi ₂ Mm _{0.1}	実施例3-O	1398	83
NiSi ₂ B _{0.5} Fe _{0.1} Mm _{0.05}	実施例3-P	1390	84
FeSn ₂	比較例1	1995	61
Mg ₂ Sn	比較例2	1073	60
NiSi ₂	比較例3	1437	65

【0032】このように、実施例1-A～1-Fの本発明の合金を活物質に用いた負極は、比較例であるFeSn₂を活物質に用いた負極に比べるとサイクル特性が良好である事がわかる。

【0033】

【実施例2-G～2-K】金属間化合物であるMg₂Snを主体とする合金、Mg₂SnB_{1.5}、Mg₂SnNi_{0.3}、Mg₂SnFe_{0.3}、Mg₂SnTi_{0.3}、Mg₂SnB_{0.8}Ni_{0.1}（以下、活物質G、H、I、J、Kとする）を負極活物質に用いた例を示す。

金属間化合物Mg₂Snの合成

平均粒径約10μmのMg及びSnを量論比通りに秤量し混合した粉末を、ステンレスボールとともにステンレスポットミルにアルゴン雰囲気下にて入れ、2週間ボールミルした。ボールミル後に得られた粉末を400メッシュで篩い、粉末状の金属間化合物Mg₂Snを得た。

【0034】負極活物質G～Kの合成

Mg₂Snと構成元素を量論比通りに秤量し混合した粉末を、ステンレスボールとともにステンレスポットミルにアルゴン雰囲気下にて入れ、2週間ボールミルした。ボールミル後に得られた粉末を400メッシュで篩った後、この微粉末を電気炉にて500℃まで昇温してアニール処理を行い、平均粒径約9μmの負極活物質G～Kを得た。

【0035】以下、実施例1-A～1-Fと同じ方法で実験、評価を行った。

【0036】

【比較例2】負極活物質として金属間化合物Mg₂Snを用いた例を示す。実施例2-G～2-Kと同様な方法で合成した金属間化合物Mg₂Snを負極活物質にした

事以外は、実施例1-A～1-Fと同じ方法で実験、評価を行った。以上の結果を表1に示す。このように、実施例2-G～2-Kの本発明の合金を活物質に用いた負極は、比較例であるMg₂Snを活物質に用いた負極に比べるとサイクル特性が良好である事がわかる。

【0037】

【実施例3-L～3-P】金属間化合物であるNiSi₂を主体とする合金、NiSi₂B_{1.5}、NiSi₂Fe_{0.3}、NiSi₂Ti_{0.3}、NiSi₂Mm_{0.1}、NiSi₂B_{0.5}Fe_{0.1}Mm_{0.05}（以下、活物質L、M、N、O、Pとする）を負極活物質に用いた例を示す。

金属間化合物NiSi₂の合成

粒径2mm程度のNiとSiを量論比通りに秤量した。これをアルゴン雰囲気下でアーケ熔解炉にて溶解、混合した後、冷却し固化させた。この作業を8回繰り返して塊状の金属間化合物を得た。

【0038】負極活物質K～Oの合成

NiSi₂と構成元素を量論比通りに秤量した。これをアルゴン雰囲気下でアーケ熔解炉にて溶解、混合した後、冷却し固化させた。この作業を8回繰り返して塊状の合金を得た。これをハンマーで碎き粗粉にし、更にサンプルミルにて粉末状にした後、400メッシュで篩つて平均粒径約9μmの微粉末を得た。この微粉末を電気炉にて1000℃まで昇温してアニール処理を行い、平均粒径約9μmの負極活物質L～Pを得た。

【0039】以下、実施例1-A～1-Fと同じ方法で実験、評価を行った。

【0040】

【比較例3】負極活物質として金属間化合物NiSi₂を用いた例を示す。実施例3-L～3-Pと同様な方法

11

で合成した金属間化合物Ni₃S₂を負極活物質にした事以外は、実施例1-A～1-Fと同じ方法で実験、評価を行った。以上の結果を表1に示す。このように、実施例3-L～3-Pの本発明の合金を活物質に用いた負極は、比較例であるNi₃S₂を活物質に用いた負極に比べるとサイクル特性が良好である事がわかる。

【0041】

【発明の効果】負極活物質として、4B族の金属ないしは半金属を含有した金属間化合物を主体とし、かつ前記金属間化合物を形成する元素以外の金属ないしは半金属を少なくとも1種類以上を含有した合金を負極活物質に用いた負極は、前記金属間化合物を負極活物質に用いた

12

負極に比べサイクル特性が優れている。従って、本発明の二次電池は、高容量、高エネルギー密度、かつ良好なサイクル特性を有している。

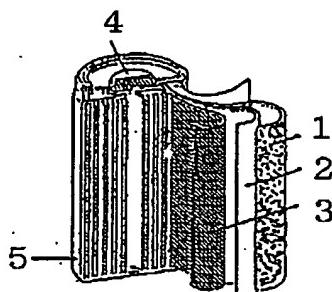
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の非水電解液二次電池の一例を示す概略図である。

【符号の説明】

- 1 負極
- 2 セパレータ
- 10 3 正極
- 4 正極端子
- 5 電池容器（負極端子）

【図1】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

BLACK BORDERS

IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

FADED TEXT OR DRAWING

BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

SKEWED/SLANTED IMAGES

COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

GRAY SCALE DOCUMENTS

LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.